

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 18 日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/076085 A1

(51) 国際特許分類⁷: G03G 9/08, B29B 13/10, B02C 19/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001370

(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 10 日 (10.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 14 番 10 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾松 真一郎 (OMATSU, Shinichirou) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1334 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 服部 利博 (HATTORI, Toshihiro)

[JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1334 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒540-6591 大阪府大阪市中央区大手前一丁目 7 番 31 号 OMMビル 5 階 私書箱 26 号 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).

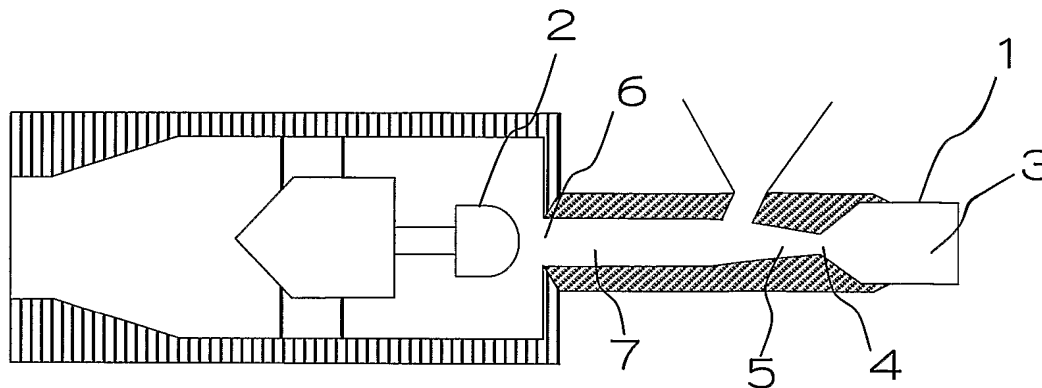
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING TONER

(54) 発明の名称: トナーの製造方法



(57) Abstract: A method of manufacturing toner, a pulverizing member used for the method, and an impact airflow pulverizer, the method comprising the step of pulverizing a resin composition by an impact airflow pulverizer having a Venturi nozzle and an impact member disposed to be opposed to the Venturi nozzle. Where the radius of a maximum circle R_1 among those circles formed by three points, i.e., any two points on the outer peripheral line of the impact surface of the impact member and one point on a line connecting the two points to each other on the impact surface at a shortest distance is r_1 and the radius of a maximum circle R_2 among those circles formed by three points, i.e., two points on the outer peripheral line of the impact surface crossingly perpendicular to a line orthogonal, at any one point, to a line connecting, to each other, the three points forming the circle R_1 and one point on a line connecting the two points to each other on the impact surface at a shortest distance is r_2 , r_2/r_1 is 0.3 or less.

(57) 要約: 樹脂組成物を、ベンチュリノズルと該ベンチュリノズルと対向するように配置した衝突部材とを備えた衝突式気流粉碎機により粉碎する工程を有するトナーの製造方法であって、前記衝突部材の衝突面の外周線上にある任意の2点と、衝突面において該2点を最短距離で結ぶ線上にある1点との3点で形成される円のなかで、最大の円 R_1 の半径を r_1 とし、円 R_1 を形成する3点を結ぶ線と任意の1点で直交する線と交差する、衝突面の外周線上の2点と、衝突面において該2点を最短距離で結ぶ線上にある1点との3点で形成される円のなかで、最大の円 R_2 の半径を r_2 とするとき、 r_2/r_1 が 0.3 以下である、トナーの製造方法、該方法に用いられる粉碎部材及び衝突式気流粉碎機。



WO 2005/076085 A1



SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

トナーの製造方法

技術分野

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像に用いられるトナーの製造方法、該方法に用いられる粉砕部材及び衝突式気流粉砕機に関する。

背景技術

近年、高画質化とともにトナーの小粒径化に対する要望が高まっている。一般にトナーの小粒径化には、ベンチュリノズルから、粉体原料を含むジェットエアを噴射し、衝突部材への衝突、さらには壁面への二次衝突により、粉体原料を粉砕する方法が行われており、粉砕効率の向上を目指し各種検討がされている。衝突部材の形状に関するものでは、ジェット気流方向に対し垂直又は傾斜している平面状のもの（特開昭57-50554号公報、特開昭58-143853号公報）、円錐形のもの（特開平1-254266号公報、特開平11-70341号公報）、球状のもの（特開平8-117633号公報）等が開示され、一方、ベンチュリノズルについては、スロート部の形状を改善したもの（特開2000-140675号公報）が開示されている。しかし、これらの従来方法では、所望の粒径よりもさらに小さな微粉が多量に発生し、トナーの生産効率が低下するため、その改善が望まれている。

発明の開示

本発明は、樹脂組成物を、ベンチュリノズルと該ベンチュリノズルと対向するように配置した衝突部材とを備えた衝突式気流粉砕機により粉砕する工程を有す

るトナーの製造方法であって、

前記衝突部材の衝突面の外周線上にある任意の2点と、衝突面において該2点を最短距離で結ぶ線上にある1点との3点で形成される円のなかで、最大の円 R_1 の半径を r_1 とし、

円 R_1 を形成する3点を結ぶ線と任意の1点で直交する線と交差する、衝突面の外周線上の2点と、衝突面において該2点を最短距離で結ぶ線上にある1点との3点で形成される円のなかで、最大の円 R_2 の半径を r_2 とするとき、

r_2 / r_1 が0.3以下である、トナーの製造方法、該方法に用いられる粉砕部材及び衝突式気流粉砕機に関する。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明に用いられる衝突式気流粉砕機の一実施形態を示す概略断面図である。第1図において、1はベンチュリノズル、2は衝突部材、3は入口部、4はスロート部、5はディフューザ部、6は出口部、7はストレート部を示す。

第2図は、本発明に好適に用いられるベンチュリノズルの一実施形態を示す概略断面図である。第2図において、3は入口部、4はスロート部、5はディフューザ部、6は出口部、7はストレート部を示す。

第3図は、本発明において、衝突部材における円 R_1 及び円 R_2 とその半径 r_2 を示す模式図である。

第4図は、本発明に用いられる衝突部材の実施形態の例を示す概略図である。

第5図は、本発明に用いられる衝突部材の、被粉砕物の衝突方向に対する配置の一実施形態を示す概略図である。

第6図は、比較例1に用いた円錐型の衝突面を有する衝突部材の概略断面図である。

発明の詳細な説明

本発明は、樹脂組成物の粉砕時における微粉の発生を低減することができ、小粒径のトナーであっても効率よくトナーを製造し得る方法、該方法に用いられる粉砕部材及び衝突式気流粉砕機に関する。

本発明者らは、前記従来技術は衝突板による一次粉砕と、さらに壁面による二次粉砕等の多段粉砕を行うことを目的として発展し、設計されているため、微粉が発生しやすく、生産効率が低いものと考え、衝突板による一次粉砕が主となり、かつ生産効率の高い粉砕方法を検討した。

すなわち、平板を衝突面とする従来の衝突部材では、粉体原料が衝突面全面に衝突するため、高い衝撃力が得られるものの、背圧による乱流により粉砕された微粉体が出口に搬送されにくく、衝突面近傍の粉体濃度が高くなり、粉砕効率が低下する。また、その改善のために開発された円錐形や球形の衝突部材では、微粉体の流動が容易となる反面、高い衝撃力の部分が先端の1点に集中するため、一次粉砕効率が極めて低い。

そこで、衝突点を線状に近づけることで粉砕効率を上げ、かつ、効率よく背圧を逃がすことのできる形状の衝突部材を用いれば、本発明の目的が達成されるものと考え、検討の結果、ベンチュリノズルを有する衝突式気流粉砕機を用い、かつ特定形状の衝突面を有する衝突部材を用いることによって、微粉の発生を抑制し、効率よく小粒径のトナーを製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明のトナーの製造方法は、後述する衝突式気流粉砕機を用いた粉砕工程を有する方法であれば特に限定されないが、例えば、結着樹脂、着色剤等をヘンシェルミキサー等の混合機で混合した混合物を、密閉式ニーダー、2軸押出機、オープンロール型混練機等で熔融混練し、冷却した後、得られた樹脂組成物を本発明における衝突式気流粉砕機を用いて粉砕する方法が挙げられる。

本発明に用いられる結着樹脂としては、ポリエステル、スチレンーアクリル樹脂等のビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン、2種以上の樹脂成分が部分的に化学結合したハイブリッド樹脂等が挙げられ、特に限定されないが、これらの中では、ポリエステル及びポリエステル成分とビニル系樹脂成分とを有するハイブリッド樹脂が好ましく、ポリエステルがより好ましい。ポリエステルもしくはハイブリッド樹脂の含有量又は両者が併用されている場合にはそれらの総含有量は、結着樹脂中、好ましくは50～100重量%、より好ましくは80～100重量%、特に好ましくは100重量%である。

ポリエステルは、2価以上、好ましくは2価のアルコールを主成分とするアルコール成分と2価以上、好ましくは2価のカルボン酸化合物を主成分とするカルボン酸成分からなる原料モノマーを縮重合することにより得られる。

2価のアルコールとしては、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2又は3)オキサイド付加物(平均付加モル数1～10)、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

2価のアルコールの含有量は、アルコール成分中、50モル%以上が好ましく、80～100モル%がより好ましく、100モル%がさらに好ましい。

3価以上のアルコールとしては、ソルビトール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

また、2価のカルボン酸化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸等のジカルボン酸、炭素数1～20のアルキル基又はアルケニル基で置換されたコハク酸、これらの酸の無水物及びアルキル(炭素数1～12)エステル等が挙げられる。

2価のカルボン酸化合物の含有量は、カルボン酸成分中、50モル%以上が好

ましく、80～100モル%がより好ましく、100モル%がさらに好ましい。

3価以上のカルボン酸化合物としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）及びその酸無水物、アルキル（炭素数1～12）エステル等が挙げられる。

3価以上の原料モノマーの含有量は、全原料モノマー中、20モル%以下が好ましい。また、分子量調整等の観点から、1価の原料モノマーが用いられていてもよい。

ポリエステルは、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、要すればエステル化触媒を用いて、180～250℃の温度で縮重合することにより製造することができる。

ポリエステルの軟化点は、80～165℃が好ましく、ガラス転移点は30～85℃が好ましく、50～70℃がより好ましい。

また、ポリエステルの酸価は、着色剤の分散性、帯電性及び耐久性の観点から、0.5～60mg KOH/gが好ましく、水酸基価は1～60mg KOH/gが好ましい。

また、本発明において、ハイブリッド樹脂は、2種以上の樹脂を原料として得られたものであっても、1種の樹脂と他種の樹脂の原料モノマーから得られたものであっても、さらに2種以上の樹脂の原料モノマーの混合物から得られたものであってもよいが、効率よくハイブリッド樹脂を得るためには、2種以上の樹脂の原料モノマーの混合物から得られたものが好ましい。

従って、ハイブリッド樹脂としては、各々独立した反応経路を有する二つの重合系樹脂の原料モノマー、好ましくはポリエステルの原料モノマーとビニル系樹脂の原料モノマーを混合し、該二つの重合反応を行わせることにより得られる樹脂が好ましく、具体的には、特開平10-087839号公報に記載のハイブリッド樹脂が好ましい。

本発明に用いられる着色剤としては、トナー用着色剤として用いられている染料、顔料等のすべてを使用することができ、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントブラウンFG、ブリリアントファーストスカーレット、ピグメントグリーンB、ローダミン-Bベース、ソルベントレッド49、ソルベントレッド146、ソルベントブルー35、キナクリドン、カーミン6B、ジスアゾエロー等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができ、本発明で製造するトナーは、黒トナー、カラートナー、フルカラートナーのいずれであってもよい。着色剤の配合量は、結着樹脂100重量部に対して、1～40重量部が好ましく、3～10重量部がより好ましい。

さらに、本発明では、原料として、結着樹脂及び着色剤に加えて、離型剤、荷電制御剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤、磁性粉等の添加剤を、適宜用いてもよい。

離型剤としては、カルナウバワックス、ライスワックス等の天然エステル系ワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュートロッシュ等の合成ワックス、モンタンワックス等の石炭系ワックス、アルコール系ワックス等が挙げられる。離型剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、2～30重量部が好ましく、5～20重量部がより好ましい。

結着樹脂、着色剤等を含有した混合物の溶融混練後、冷却して得られた樹脂組成物は、粉体原料としてそのまま衝突式気流粉碎機に供給してもよいが、予め、ロータプレックスやアトマイザーを用いて、粒径を3μm以下程度に粉砕した後に、無機微粒子と混合して、衝突式気流粉碎機に供給することが好ましい。ここで、粒径とは粒子の最長径をいう。

無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化錫、酸化亜鉛等の無機酸化物が好ましく、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、トナーの小粒径化および流動性

確保の観点から、シリカが好ましい。

シリカは、環境安定性等の観点から、疎水化処理された疎水性シリカであるのが好ましい。疎水化の方法は特に限定されず、疎水化処理剤としては、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルジクロロシラン、シリコーンオイル、メチルトリエトキシシラン等が挙げられるが、これらの中ではヘキサメチルジシラザンが好ましい。疎水化処理剤の処理量は、無機微粒子の表面積当たり $1 \sim 7 \text{ mg/m}^2$ が好ましい。

無機微粒子の平均粒子径は、トナー表面への埋め込み防止の観点から、 $0.001 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.005 \mu\text{m}$ 以上であることが望ましく、流動性確保および感光体破損防止の観点から、 $1 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。従って、無機微粒子の平均粒子径は、 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ がより好ましい。

樹脂組成物と無機微粒子との混合は、例えば、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の高速攪拌可能な混合機によって行なうことができる。

無機微粒子の配合量は、融着防止の観点から、樹脂組成物100重量部に対して、 $0.3 \sim 2$ 重量部が好ましく、 $0.5 \sim 1$ 重量部がより好ましい。

次に、樹脂組成物又は樹脂組成物と無機微粒子とからなる混合物を、衝突式気流粉碎機により粉碎するが、本発明では、この衝突式気流粉碎機の構造に一つの特徴を有する。即ち、本発明で用いる衝突式気流粉碎機は、第1図に示す概略断面図に例示されるように、ベンチュリノズル1と該ベンチュリノズル1と対向するように配置した衝突部材2とを備えた衝突式気流粉碎機である。

ベンチュリノズルとは、管径が比較的急激に縮小し、その後緩やかに拡大する、中央が細くくびれた形状を有するノズルであり、入口部3、スロート部4、ディフューザ部5及び出口部6の順から構成されている。入口部3からベンチュリノズル1に導入された圧縮気体はスロート部4で速度が最大となり、形成された高速気流はディフューザ部5を通過し、衝突部材に衝突するため、被粉碎物の供

給口からノズル内に供給した混合物は、高速気流に乗って搬送され、衝突部材で受ける大きな衝突エネルギーにより微細に粉砕される。ベンチュリノズルにおいて、スロート部4の内面は、第2図に示すように、入口部3からディフューザ部5にかけて滑らかに連続する円弧状内面であるのが好ましい。かかるベンチュリノズルを用いることにより、圧縮気体とその円弧状内面にそって滑らかに流れ、スロート部4におけるエネルギーの損失及びディフューザ部5でのエネルギーの拡散が非常に効果的に抑制され、ノズル内に供給した混合物をより大きなエネルギーで衝突部材に衝突させることができ、本発明の衝突部材と相まって、生産効率をより一層向上させることができる。

さらに、ディフューザ部5の出口側にストレート部7を設けることによって、よりエネルギーの拡散が抑制されるため、被粉砕物をより効率よく微粉砕することができ、好ましい。

本発明で好適に用いられる、ベンチュリノズルとしては、例えば、特開2000-140675号公報に記載の粉砕機に搭載されているノズルが挙げられ、ベンチュリノズルを有する粉砕機の市販品としては、例えば、「衝突式超音速ジェットミルIDS2型」（日本ニューマチック社製）等が挙げられる。

ベンチュリノズルの出口部の径は、衝突式気流粉砕機の大きさ等にもよるが、例えば、上記「衝突式超音速ジェットミルIDS2型」では、10～15mm程度が好ましい。

ベンチュリノズルに導入される圧縮気体としては、空気、窒素ガス等が挙げられる。

圧縮気体により形成される高速気流による衝突部材での粉砕圧は、目的とするトナーの平均粒径等により異なるが、通常、0.1～0.7MPa程度が好ましい。

被粉砕物の供給量は、目的とするトナーの平均粒径等により異なるが、0.5～10kg/hが好ましく、1～5kg/hがより好ましく、3kg/h程度が

さらに好ましい。

衝突式気流粉碎機に供給した被粉碎物に対する粉碎力は、被粉碎物の供給量、粉碎圧等により調整することができる。

本発明における衝突部材は、該衝突部材の衝突面の外周線上にある任意の 2 点と、衝突面において該 2 点を最短距離で結ぶ線上にある 1 点との 3 点で形成される円のなかで、最大の円 R_1 の半径を r_1 とし、円 R_1 を形成する 3 点を結ぶ線と任意の 1 点で直交する線と交差する、衝突面の外周線上の 2 点と、衝突面において該 2 点を最短距離で結ぶ線上にある 1 点との 3 点で形成される円のなかで、最大の円 R_2 の半径を r_2 とするとき、 r_2 / r_1 が 0.3 以下であることを特徴としている。

本発明において、衝突面とは、樹脂組成物が衝突又は流動することが予定されている面であり、少なくともベンチュリノズル方向から見える面である。また、衝突面は、好ましくは円 R_1 を形成する 3 点を結ぶ衝突面上の線が折れ曲がらず、滑らかに変化する面である。衝突面の表面形状は特に限定されないが、凹凸のない滑らかな曲面、湾曲面であるのが好ましい。

以下に、円 R_1 及び R_2 を求める方法を具体的に説明する。

まず、衝突面の外周線上に 2 点を決め、衝突面上でその 2 点を最短距離で結ぶ線（以下、線 A とする）を求める。ついで、線 A 上に任意の 1 点を決め、その 1 点と外周線上の 2 点を通過する円の半径を求める。この操作を線 A 上の各点について行い、最大半径を与える円を求める。さらに、外周線上の 2 点を変えて、同様に最大半径を与える円を求め、全ての円の中で最大の半径を与える円を決定する。これが、円 R_1 である。分かりやすくは、この円 R_1 の決定は、衝突面上にある線のなかで、3 次元的にみて、直線又は直線に最も近い線を選択するためのものである。

ついで円 R_2 を求めるが、これは、円 R_1 と直交する衝突面上の線のなかで、3 次元的にみて、直線又は直線に最も近い線を求めるためのものであり、円 R_1

と直交するという条件を加える以外は、円 R_1 と同様にして決定することができる。なお、円 R_1 及び円 R_2 が複数存在する場合には、3次元的にみて、衝突部材の重心に最も近いものを選択する。

以上のように、円 R_1 及び円 R_2 の決定により、その半径である r_1 、 r_2 とその比率が求められる。本発明では、 r_1 と r_2 の比率(r_2 / r_1)は、衝突面の湾曲度の目安となる。

本発明において、 r_1 及び r_2 はそれぞれ「0」ではない数値であり、円を形成する3点が直線上にある場合、その円の半径は ∞ となる。なお、衝突面が平面の場合の r_2 / r_1 は $\infty / \infty = 1$ と定義する。また、衝突面上で、 R_2 を形成する3点を結ぶ線が曲線であり、 R_1 を形成する3点を結ぶ線が直線となる場合の r_2 / r_1 は有限数値/ $\infty = 0$ となる。

即ち、 r_2 / r_1 が1に近いほど、衝突面が球面、円錐面、平板等の対照体であることを示す。一方、 r_2 / r_1 が0に近いほど、衝突面が湾曲していることを示し、 r_2 / r_1 が0の場合、平板を一方向においてのみ湾曲させた面であることを示す。衝突面が真円の一部を底面とする半円柱型部材における、円 R_1 、円 R_2 及び r_2 を第3図に示す。この場合の r_1 は ∞ となる。

r_2 / r_1 は好ましくは0.1以下、より好ましくは0.05以下、さらに好ましくは0.001以下、特に好ましくは0である。

従来法では、所望の粒径よりもさらに小さな、例えば $3\mu\text{m}$ 以下の微粉が多量に発生し、トナーの生産効率が低下していたが、本発明では、上記のような特定形状を衝突面とする衝突部材を用いることにより、微粉の発生が著しく低減する。特定形状、すなわち、曲がり具合が小さく直線に近い曲線上ほど、被粉碎物の衝突点は線状になり、曲がり具合が大きい曲線ほど、背圧による乱流も少なく粉碎された微粉体が効率よく出口に搬送される。従って、両者の曲線を併せ持つ衝突面を有する本発明の衝突部材を用いることにより、一次衝突が主となり、二次衝突による不要な微粉の発生が抑制されるためではないかと推定される。

r_1 は大きいほど好ましく、 $10d$ 以上が好ましく、 $100d$ 以上がより好ましく、 ∞ が好ましい。ここで、 r_1 が ∞ であるとは、前記のように衝突面上で円 R_1 を形成する外周上の2点を最短距離で結ぶ線が直線であること、即ち円 R_1 を形成する3点を結ぶ線が直線であることを示す。円 R_2 を形成する3点を結ぶ外周線上の中央部に、衝突部材の頂部、即ち衝突面の最大凸部があるのが好ましい。また、最大凸部の高さは、 $0.2r_2 \sim 3r_2$ が好ましく、 $0.5r_2 \sim 1.5r_2$ がより好ましい。

円 R_1 を形成する外周線上の2点間の直線距離は、 $2d \sim 20d$ が好ましく、 $5d \sim 15d$ がより好ましく、 $7d \sim 12d$ がさらに好ましい。

円 R_2 を形成する外周線上の2点間の直線距離は、ベンチュリノズルの出口部の開口部の半径を d とする時、 $0.3d \sim 2d$ が好ましく、 $0.7d \sim 1.3d$ がより好ましく、 $0.9d \sim 1.2d$ がさらに好ましい。

本発明において好適に用いられる衝突部材としては、真円又は楕円を底面とする円柱型部材の少なくとも一部を衝突面とする衝突部材が挙げられる。かかる円柱型部材は、中央部にやや膨らみを有するものであってもよいが、膨らみを有していないものが好ましい。また、衝突面の両末端にある面の形状及び大きさは、同一であっても異なってもよいが、両末端の面は同じ形状であるのが好ましく、さらに同じ大きさであるのがより好ましい。

また、円柱型部材の少なくとも一部を衝突面とする衝突部材としては、円柱型部材そのものに限らず、円柱型部材を適宜分割したもの、例えば、円柱型部材を底面に対して垂直に分割したものが挙げられる。円柱型部材を分割する面は、中心軸を含む面であっても、含まない面であってもよい。本発明では、乱流発生防止の観点から、半円柱型部材が好ましい。本発明に用いられ得る衝突部材の一例を第4図(a)～(h)に示す。第4図において、(a)～(c)が特に本発明において好適に用いられる真円又は楕円の一部を底面とする円柱型衝突部材である。

衝突面の両末端の面は衝突面に対して垂直であっても、傾斜していても、滑らかな曲線であってもよいが、好ましくは垂直面である。

衝突部材の材質としては、耐摩耗性のものではよく、耐摩耗性合金、耐摩耗性表面処理金属、セラミック等が挙げられる。具体的には、ステライト合金、デルクロム合金、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の酸化物、ステンレス、アルミ、鉄等が挙げられるが、特に限定されない。

衝突部材は、円R₁を形成する3点を結ぶ線、より好ましくはかかる線における最凸部がベンチュリノズルの中心軸の延長線上にくるように、ノズルの出口部と対向するように配置されているのが好ましい。ベンチュリノズルの出口部と衝突部材の最近接距離は、被粉砕物が衝突部材に衝突した後、スムーズに後方に流れる程度、即ち3d～10dが好ましい。ベンチュリノズルの出口部と衝突部材とが近すぎると、被粉砕物の流れが阻害され、遠すぎると衝突エネルギーが低下する。

衝突部材が配置される向きは特に限定されないが、被粉砕物の衝突方向が水平面に平行である場合は、第5図に示すように、衝突部材下部の粉溜まりによる粉砕効率の低下を防止するために、縦向き（b）よりも横向き（a）に配置するのが好ましい。第5図における矢印は、被粉砕物の衝突前後の流路を示す。また、使用により特定点が摩耗し、粉砕効率が低下すれば本件衝突部材を軸方向に移動もしくは軸を中心に回転させ、新たな衝突線を提供することもできる。さらに、本衝突部材のすそ部分には、粉砕された微粉が衝突部材の背部にまわりこまないように角柱、円柱、円錐、四角錐状等の台座をもうけるのが好ましい。

粉砕工程の後、通常は、微粉及び粗粉をそれぞれ除去する分級工程を設け、トナーの粒度分布を調整する。本発明では、粉砕時の微粉の発生が低減されるため、粗粉を除去する分級工程のみでも、シャープな粒度分布を有するトナーを得ることができるが、分級工程において、粒径が大きく除去された粗粉は再度、他の樹脂組成物とともに、粉砕機に供してもよい。分級方法は特に限定されず、風力

式分級機等の公知の分級機を用いて行なうことができる。

本発明は、体積平均粒子径 (D_4) が、好ましくは $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $4\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ の小粒径トナーを製造する際に、製造過程における微粉の発生が低減される効果がより顕著に発揮され、効率よくトナーを製造することができる。

実施例

〔軟化点〕

高化式フローテスター（島津製作所製、CFT-500D）を用い、樹脂の半分が流出する温度を軟化点とする（試料：1 g、昇温速度： $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、荷重：1.96 MPa、ノズル： $1\text{ mm}\phi\times 1\text{ mm}$ ）。

〔ガラス転移点〕

示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC210）を用いて昇温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定する。

〔酸価及び水酸基価〕

JIS K0070の方法により測定する。

樹脂製造例

ポリオキシプロピレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン 350 g、ポリオキシエチレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン 975 g、テレフタル酸 299 g、トリメリット酸 2 g 及び酸化ジブチル錫 4 g の混合物を、窒素雰囲気下、 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ で、軟化点が $113\text{ }^{\circ}\text{C}$ に達するまで反応させて、白色の固体として樹脂 A を得た。樹脂 A のガラス転移点は $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、軟化点は $113\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、酸価は 6.0 mg KOH/g 、水酸基価は 39.2 mg KOH/g であった。

実施例 1

樹脂 A 100 重量部、着色剤「パーマネントカーミン 3810」（山陽色素社製）4.5 重量部、離型剤「カルナバワックス」（加藤洋行社製）7.0 重量部及び荷電制御剤「ボントロン P-51」（オリエント化学工業社製）2.0 重量部を、ヘンシェルミキサーにより予備混合した後、二軸押出機により溶融混練した。

得られた溶融混練物を冷却し、衝突式気流粉碎機「ロートプレックス」（ホソカワミクロン社製）により、0.1～3 mm 程度に粗砕した。粗砕した樹脂組成物 100 重量部に対し、疎水性シリカ「アエロジル R 972」（日本アエロジル社製、平均粒子径：16 nm）0.5 重量部を添加し、ヘンシェルミキサーにより 1500 r/min で 1 分間攪拌混合した。

得られた混合物を、3.0 kg/h の供給量で、「衝突式超音速ジェットミル IDS 2 型」（日本ニューマチック社製、ノズルの出口部の直径 9 mm）において、衝突部材を第 4 図の（a）に示す衝突部材（材質：セラミック、半径 10 mm、高さ 40 mm の真円を底面とする円柱を底面に対して垂直に切断することにより二等分して得られた半円柱型、 $r_2 / r_1 = 5 / \infty = 0$ ）に取り替えた装置（ベンチュリノズルの出口部と衝突部材の衝突面の距離：30 mm）を用いて供給し、粉碎圧 0.5 MPa で粉碎した。2 台の気流分級機（日本ニューマチック社製、DS 型）を連結し、8 μ m 以上の粗粉を二段分級により除去した。得られた上限分級粉の体積平均粒径は 5.6 μ m、3 μ m 以下の粒子の含有量が 27.29 個数%、4 μ m 以下の粒子の含有量が 50.87 個数%であった。

さらに、粗粉を除去した上限分級粉を、気流分級機（日本ニューマチック社製、DS 型）により分級して、4 μ m 以下の微粉を除去した。微粉を除去した下限分級粉の体積平均粒径は 6.0 μ m、3 μ m 以下の粒子の含有量が 0.3 個数%、4 μ m 以下の粒子の含有量が 2.1 個数%であった。粉碎前の混合物に対する収率は、65%であった。

比較例 1

「衝突式超音速ジェットミルIDS2型」（日本ニューマチック社製）の衝突部材として、第6図に示す形状を有する円錐型の衝突面を有する衝突部材（ $r_2 / r_1 = 17.5 \text{ mm} / 17.5 \text{ mm} = 1$ ）を用いた以外は、実施例1と同様にして、トナーを得た。

8 μm 以上の粗粉を除去した上限分級粉の体積平均粒径は5.0 μm 、3 μm 以下の粒子の含有量が40.9 個数%、4 μm 以下の粒子の含有量が66.0 個数%であった。また、下限分級粉の体積平均粒径は6.3 μm 、3 μm 以下の粒子の含有量が0.4 個数%、4 μm 以下の粒子の含有量が2.0 個数%であり、粉砕前の混合物に対する収率は、30%であった。

以上の結果より、実施例1では、粗粉を除去した上限分級粉の体積平均粒径は、比較例1と比較して大差ないのにもかかわらず、3 μm や4 μm 以下の粒子の含有量が少なく、かつ最終的に、粗粉及び微粉を除去し、同じ体積平均粒径の分級トナーを得た際にも、実施例1は、比較例1よりも高い収率を維持していることが分かる。

本発明により、樹脂組成物の粉砕時における微粉の発生を効果的に低減することができ、小粒径のトナーであっても効率よくトナーを製造することができる。

産業上の利用可能性

本発明により得られるトナーは、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される潜像の現像等に好適に用いられるものである。

請求の範囲

1. 樹脂組成物を、ベンチュリノズルと該ベンチュリノズルと対向するように配置した衝突部材とを備えた衝突式気流粉碎機により粉碎する工程を有するトナーの製造方法であって、

前記衝突部材の衝突面の外周線上にある任意の2点と、衝突面において該2点を最短距離で結ぶ線上にある1点との3点で形成される円のなかで、最大の円 R_1 の半径を r_1 とし、

円 R_1 を形成する3点を結ぶ線と任意の1点で直交する線と交差する、衝突面の外周線上の2点と、衝突面において該2点を最短距離で結ぶ線上にある1点との3点で形成される円のなかで、最大の円 R_2 の半径を r_2 とするとき、 r_2 / r_1 が0.3以下である、トナーの製造方法。

2. 衝突部材が真円又は楕円を底面とする円柱型部材の少なくとも一部を衝突面とする、請求項1又は2記載の製造方法。

3. 衝突部材が円柱型部材を底面に対して垂直に切断した部分円柱型部材である、請求項2記載の製造方法。

4. ベンチュリノズルが、入口部、スロート部、ディフューザ部及び出口部の順からなり、かつ前記スロート部の内面が入口部からディフューザ部にかけて滑らかに連続する円弧状である、請求項1～3いずれか記載の製造方法。

5. ベンチュリノズルが、入口部、スロート部、ディフューザ部、ストレート部及び出口部の順からなる、請求項1～4いずれか記載の製造方法。

6. 樹脂組成物を無機微粒子と混合した後に、衝突式気流粉碎機に供給する請求項 1 ～ 5 いずれか記載の製造方法。

7. 無機微粒子がシリカである請求項 6 記載の製造方法。

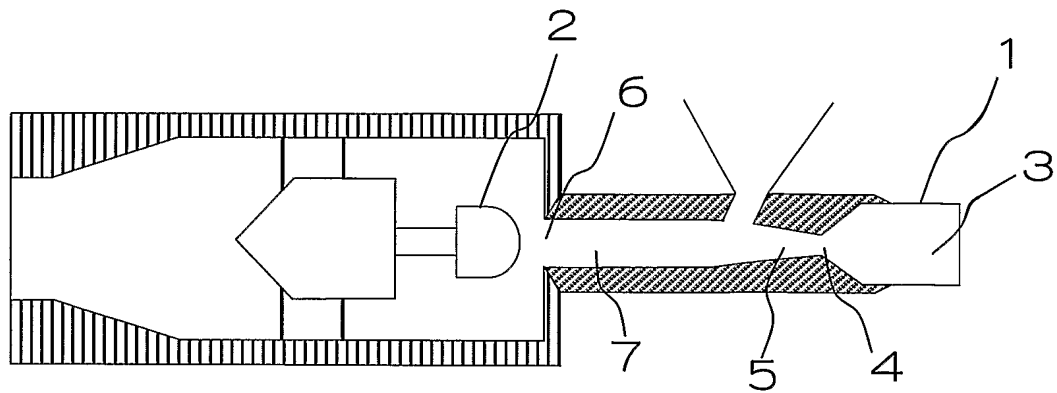
8. 樹脂組成物が、ポリエステル、スチレン-アクリル樹脂等のビニル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタン及び 2 種以上の樹脂成分が部分的に化学結合したハイブリッド樹脂からなる群より選ばれた少なくとも 1 種からなる結着樹脂を含有してなる請求項 1 ～ 7 いずれか記載の製造方法。

9. 樹脂組成物が、結着樹脂及び着色剤を含有してなる混合物を溶融混練後、粉碎して得られる、粒径が 3 mm 以下の樹脂組成物である請求項 1 ～ 8 いずれか記載の製造方法。

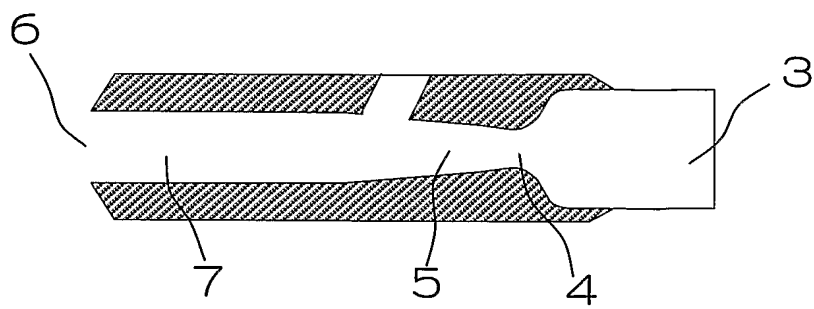
10. トナーの体積平均粒子径 (D_4) が $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ～ 9 いずれか記載の製造方法。

11. 衝突式気流粉碎機用の衝突部材であって、
前記衝突部材の衝突面の外周線上にある任意の 2 点と、衝突面において該 2 点を最短距離で結ぶ線上にある 1 点との 3 点で形成される円のなかで、最大の円 R_1 の半径を r_1 とし、
円 R_1 を形成する 3 点を結ぶ線と任意の 1 点で直交する線と交差する、衝突面の外周線上の 2 点と、衝突面において該 2 点を最短距離で結ぶ線上にある 1 点との 3 点で形成される円のなかで、最大の円 R_2 の半径を r_2 とするとき、
 r_2 / r_1 が 0.3 以下である、衝突部材。

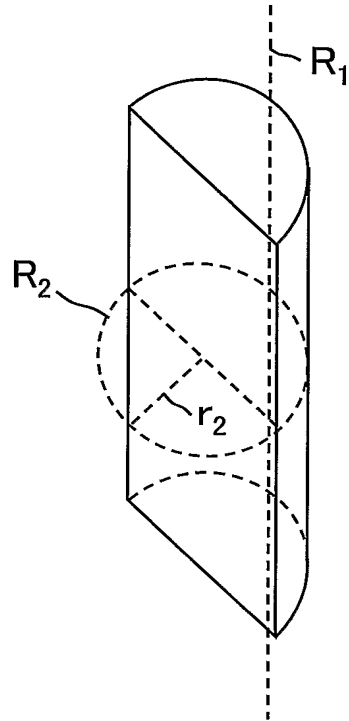
12. ベンチュリノズルと該ベンチュリノズルと対向するように配置した衝突部材とを備えた衝突式気流粉碎機であって、
前記衝突部材の衝突面の外周線上にある任意の2点と、衝突面において該2点を最短距離で結ぶ線上にある1点との3点で形成される円のなかで、最大の円 R_1 の半径を r_1 とし、
円 R_1 を形成する3点を結ぶ線と任意の1点で直交する線と交差する、衝突面の外周線上の2点と、衝突面において該2点を最短距離で結ぶ線上にある1点との3点で形成される円のなかで、最大の円 R_2 の半径を r_2 とすると、
 r_2 / r_1 が0.3以下である、衝突式気流粉碎機。



第 1 図

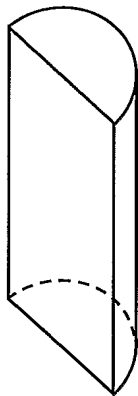


第 2 図

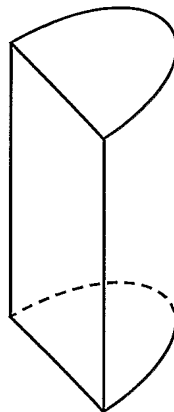


第3図

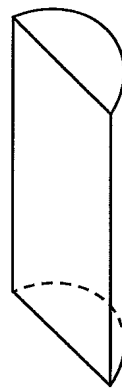
(a)



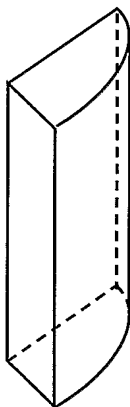
(b)



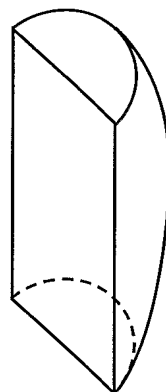
(c)



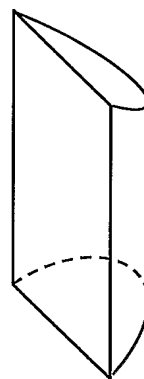
(d)



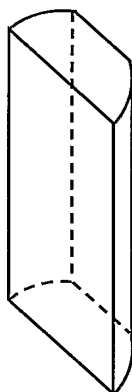
(e)



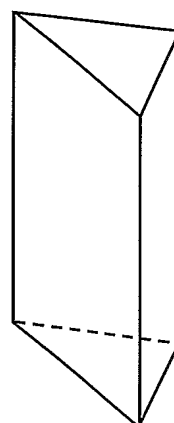
(f)



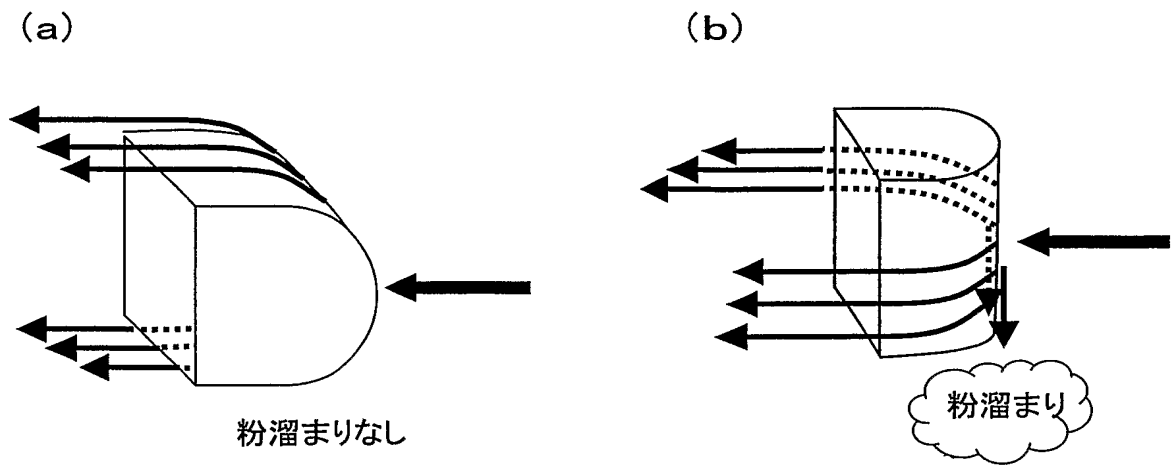
(g)



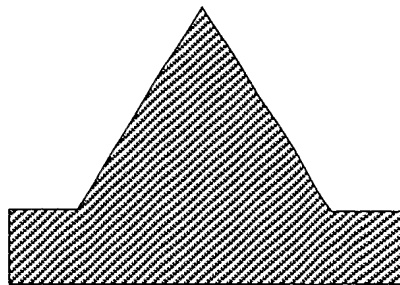
(h)



第4図



第 5 図



第 6 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03G9/08, B29B13/10, B02C19/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03G9/08, B29B13/10, B02C19/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-202135 A (Minolta Co., Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 9-206621 A (Ricoh Co., Ltd.), 12 August, 1997 (12.08.97), Full text (Family: none)	1-12
A, E	JP 2004-73918 A (Kao Corp.), 11 March, 2004 (11.03.04), Full text (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 November, 2004 (10.11.04)Date of mailing of the international search report
21 December, 2004 (21.12.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/08
 Int. Cl⁷ B29B 13/10
 Int. Cl⁷ B02C 19/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/08
 Int. Cl⁷ B29B 13/10
 Int. Cl⁷ B02C 19/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-202135 A (ミノルタ株式会社) 1998. 8. 4、全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 9-206621 A (株式会社リコー) 1997. 8. 1 2、全文 (ファミリーなし)	1-12
AE	JP 2004-73918 A (花王株式会社) 2004. 3. 11、全文 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.11.2004

国際調査報告の発送日

21.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浅野 美奈

2H

9312

電話番号 03-3581-1101 内線